

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-47377

(P2002-47377A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークシート*(参考)
C 0 8 L 11/02		C 0 8 L 11/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	4 J 0 4 0
7/00		7/00	
9/02		9/02	
C 0 9 J 111/02		C 0 9 J 111/02	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-232745(P2000-232745)

(22) 出願日 平成12年8月1日(2000.8.1)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 砂田 潔

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(72) 発明者 山口 幹夫

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリクロロブレンラテックス組成物及び水系接着剤

(57) 【要約】

【課題】 耐光変色性に優れたポリクロロブレンラテックス組成物及びそれを使用した水系接着剤を提供する。

【解決手段】 クロロブレン重合体と、鱗片状シリカと、金属酸化物微粒子を含有することを特徴とするポリクロロブレンラテックス組成物。好ましくは、クロロブレン重合体と、金属酸化物微粒子が鱗片状シリカ一次粒子の凝集体に担持されているシリカ-金属酸化物複合粒子とを必須成分とするポリクロロブレンラテックス組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 クロロブレン重合体、鱗片状シリカおよび金属酸化物微粒子を含有することを特徴とするポリクロロブレンラテックス組成物。

【請求項 2】 クロロブレン重合体と、金属酸化物微粒子が鱗片状シリカ一次粒子の凝集体に担持されているシリカ-金属酸化物複合粒子とを含有するポリクロロブレンラテックス組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載のポリクロロブレンラテックス組成物と粘着付与樹脂を含有することを特徴とする水系接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着剤、不織布のバインダー、ラテックス含浸紙、浸漬製品等の原料となる、ポリクロロブレンラテックスを含有するラテックス組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、クロロブレン重合体の耐光変色性を向上させる方法としては、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、トリアジン系、ヒンダードアミン系、有機ニッケル系等の有機光安定剤を配合する方法が知られている。また、特開 2000-86821 号公報（出願人：電気化学工業株式会社）では、特定構造のフェノール系化合物をポリクロロブレンラテックスに配合することにより、波長 300 nm 未満の紫外線に対する変色性を改良することを提案している。しかし、上記の有機光安定剤及びフェノール系化合物は、大部分が水に不溶であるため、ポリクロロブレンラテックス組成物に配合しにくく、長期間の貯蔵安定性に問題が生じる場合がある。また、上記の有機光安定剤の中には、黄色または緑色の色調を有するものが多く、これらの配合量が多い場合には、ポリクロロブレンラテックス組成物の色相に影響が生じる可能性がある。このため、ポリクロロブレンラテックス組成物に耐光変色性を付与させることができる新規な配合処方求められていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた耐光変色性を有するポリクロロブレンラテックス組成物の新規な配合処方を提供することを目的としている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく検討を重ねた結果、鱗片状シリカと金属酸化物微粒子を配合することで、耐光変色性に優れたポリクロロブレンラテックス組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。この場合、金属酸化物微粒子が鱗片状シリカ一次粒子の凝集体に担持されている、シリカ-金属酸化物複合粒子の状態で配合されていることが好ましい。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明のポリクロロブレンラテックス組成物に含まれるクロロブレン重合体とは、2-クロロ-1, 3-ブタジエン（以下クロロブレンと記す）の単独重合体またはクロロブレンとクロロブレンと共重合可能な単量体の 1 種類以上とを共重合して得られる共重合体のことである。クロロブレンと共重合可能な単量体としては、例えば、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-クロロ-1, 3-ブタジエン、ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸及びそのエステル類、メタクリル酸及びそのエステル類等が挙げられ、必要に応じて 2 種類以上用いても構わない。

【0006】本発明におけるクロロブレン重合体は、実際には、上記のモノマーを水中において乳化重合して得られるラテックスの形で配合される。ラテックスの乳化に使用される乳化剤及び／または分散剤は特に限定するものではなく、通常クロロブレンラテックスに使用されている各種アニオン型、ノニオン型、カチオン型が使用できる。アニオン型の乳化剤としては、カルボン酸型、硫酸エステル型等があり、例えば、ロジン酸のアルカリ金属塩、炭素数が 8～20 個のアルキルスルホネート、アルキルアリアルサルフェート、ナフタリンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドとの縮合物等が挙げられる。ノニオン型の具体例としては、ポリビニルアルコールまたはその共重合体（例えば、アクリルアミドとの共重合体）、ポリビニルエーテルまたはその共重合体（例えば、マレイン酸との共重合体）、ポリビニルピロリドンまたはその共重合体（例えば、酢酸ビニルとの共重合体）、あるいは、これら（共）重合体を化学修飾したもの、あるいは、セルロース系誘導体（ヒドロキシエチルセルロース）等を挙げることができる。カチオン型の具体例としては、脂肪族アミン塩、脂肪族 4 級アンモニウム塩等があり、例えば、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

【0007】本発明におけるラテックス中の乳化剤及び／または分散剤の添加量は、初期仕込み単量体の合計 100 質量部に対して 0.5～20 質量部が好ましい。0.5 質量部未満の場合には、乳化力が十分でなく、20 質量部を超えると接着剤の耐水接着力を低下させてしまう。

【0008】本発明におけるクロロブレン重合体の重合方法は、特に限定されるものではなく、重合温度、重合触媒、連鎖移動剤、重合停止剤、最終重合率、脱モノマー、濃縮条件等を適切に選定、制御することで、固形分濃度、トルエン可溶部の分子量、トルエン不溶分（ゲル含有量）等を調整することが可能である。

【0009】本発明におけるクロロブレン重合体の重合温度は特に限定されるものではないが重合反応を円滑に

行うために、重合温度を10～50℃とすることが好ましい。重合触媒は、過硫酸カリウム等の加硫酸塩、第3-ブチルヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物等であり、特に限定されるものではない。

【0010】重合に用いる連鎖移動剤の種類は特に限定されるものではなく、通常クロロプレンの乳化重合に使用されるものが使用できるが、例えばn-ドデシルメルカプタンやtert-ドデシルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドやジエチルキサントゲンジスルフィド等のジアルキルキサントゲンジスルフィド類、ヨードホルム等の公知の連鎖移動剤を使用することができる。

【0011】重合停止剤（重合禁止剤）は特に限定するものでなく、例えば、2,6-ターシャリーブチル-4-メチルフェノール、フェノチアジン、ヒドロキシアミン等が使用できる。

【0012】クロロプレン重合体の最終重合率は、特に限定するものではなく、任意に調節することができ、未反応のモノマーは脱モノマー操作によって除去されるが、その方法は特に限定するものではない。本発明のクロロプレン重合体を含むラテックスは、濃縮あるいは、水等の添加で希釈することで、固形分濃度を必要な濃度に制御することができる。濃縮の方法としては、減圧濃縮などがあるが、特に限定するものではない。しかし、ポリクロロプレンラテックス組成物を接着剤または不織布のバインダーとして使用する場合の乾燥速度、及び配合物の貯蔵安定性を考慮すると、ラテックスの固形分濃度は、40～65質量%が好ましい。

【0013】本発明における鱗片状シリカは、一次粒子が実質的に薄い板状の形を有していれば良く、さらに部分的または全体的に曲がっていたり、ねじれていても良いが、顕微鏡法、すなわち走査型電子顕微鏡または透過型電子顕微鏡または原子間力顕微鏡によって観察した一次粒子の最大厚さが0.001μm以上1μm未満であることが好ましい。鱗片状シリカの製造法は、特に限定されず、公知の製造法によって合成できる他、天然鉱物を機械粉碎しても得られる。ここでいう一次粒子とは、粉体・凝集体を構成する粒子で、分子間の結合を破壊することなく存在する最少単位の粒子のことである。

【0014】本発明で適用される金属酸化物は、シリカ以外の金属酸化物であって、好ましくは、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、アモルファス酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、四三酸化鉛、二酸化鉛、三酸化ビスマス、酸化タングステンからなる群より選択される1種または2種以上の混合であり、特に、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、アモルファス型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化第一鉄、酸化第二鉄からなる群より選択される

1種または2種以上の混合であれば、良好な耐光変色性が得られる。

【0015】本発明の金属酸化物微粒子とは、上記金属酸化物の微粒子であり、その粒子形状は、特に限定されず、球状、針状、鱗片状（板状）、紡錘状、多面体状、不定形等のいずれであってもよく、一般的に超微粒子と言われるものも含む。金属酸化物微粒子の粒子径は特に限定されないが、顕微鏡法、すなわち走査型電子顕微鏡または透過型電子顕微鏡または原子間力顕微鏡によって観察した最大一次粒子径が、0.001μm以上0.5μm未満、特に0.005μm以上0.2μm未満であるか、または、JIS R1626に定められている気体吸着法（BET法）によって測定された比表面積、すなわち単位質量当たりの粉体中に含まれる全一次粒子の表面積の総和（m<sup>2</sup>/g）をもとに計算される、その平均表面積を有する仮想球の直径（平均表面積径）が、0.001μm以上0.5μm未満、特に0.001μm以上0.1μm未満であることが好ましい。顕微鏡法で測定した最大一次粒子径、または、気体吸着法で測定した平均一次粒子径が0.001μm未満の金属酸化物微粒子は凝集力が高いため、ポリクロロプレンラテックス組成物中に均一分散させることが困難である。顕微鏡法で測定した最大一次粒子径、または、気体吸着法で測定した平均一次粒子径が0.5μm以上の金属酸化物微粒子を使用した場合には、ポリクロロプレンラテックス組成物の色相の調整に影響がでる可能性がある。

【0016】金属酸化物微粒子の製造方法は特に限定されず、各種公知の微粒子合成法その他、機械粉碎によって調製しても構わない。

【0017】本発明のポリクロロプレンラテックス組成物は、クロロプレン重合体と、鱗片状シリカと、金属酸化物微粒子を必須成分とするが、より一層の耐光変色性を付与させる上で、金属酸化物微粒子が鱗片状シリカ一次粒子の凝集体に担持されている、シリカ-金属酸化物複合粒子の状態で配合されていることが特に好ましい。ここで、凝集体とは、複数の一次粒子が凝集して一団となり、見掛け上独立した粒子集合体のことをいい、また、担持とは、ファンデルワールス力、静電気力その他任意の力によって、金属微粒子がシリカ凝集体粒子表面上に、付着、吸着、固着されて固定されていることをいう。複合粒子は、例えば特開平11-11927号公報（出願人：洞海化学工業株式会社）、特開2000-72432号公報（出願人：洞海化学工業株式会社）等に記載されている公知の方法で合成しても構わない。

【0018】鱗片状シリカの配合量は要求性能に合わせて任意に決めることができるが、ポリクロロプレンラテックス組成物中に均一かつ安定に分散させる上で、クロロプレン重合体を固形分で100質量部に対して、0.001質量部以上100質量部未満が好ましく、0.01質量部以上50質量部未満であることが更に好まし

い。金属酸化物微粒子の配合量は要求性能に合わせて任意に決めることができるが、ポリクロロブレンラテックス組成物中に均一かつ安定に分散させる上で、クロロブレン重合体を固形分で100質量部に対して、0.001質量部以上20質量部未満が好ましく、0.01質量部以上10質量部未満であることが更に好ましい。

【0019】本発明のポリクロロブレンラテックス組成物は、クロロブレン重合体と鱗片状シリカと金属酸化物微粒子を必須成分とするが、使用目的に応じて、通常ラテックスに配合される配合剤、例えば粘着付与樹脂、老化防止剤、pH調整剤、増粘剤、加硫剤（架橋剤）、加硫促進剤、硬化剤、ゲル化剤、界面活性剤、起泡剤、消泡剤、防菌剤、防霉剤、付香剤、鱗片状シリカ以外の充填剤などを任意に使用できる。例えばポリクロロブレンラテックス組成物の粘度を調節する場合には、増粘剤を添加すれば良く、具体的な増粘剤としては、ポリアクリル酸ナトリウム、水溶性ポリウレタン、会合型ポリウレタン系エマルジョン、アルカリ膨潤型アクリル系エマルジョン、カルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース（MC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HP

C）、ポリビニルアルコール、合成スメクタイト等が挙げられる。また、製品コストを下げるためには、安価な充填剤を添加することが有効であり、具体的な充填剤としては、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、硫酸バリウム、タルク等が挙げられる。

【0020】もちろん、本明におけるポリクロロブレンラテックス組成物及びそれをを用いた接着剤に、前述のベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、トリアジン系、ヒンダードアミン系、有機ニッケル系、フェノール

系の有機光安定剤を添加した場合は、さらに優れた耐光変色性を得ることができる。

【0021】本発明のポリクロロブレンラテックス組成物に、通常接着剤に使用される粘着付与樹脂等の各種配合剤を混合することにより接着剤を得ることができる。この接着剤に使用される粘着付与樹脂は特に限定されるものではない。具体的には、ロジン樹脂、重合ロジン樹脂、 $\alpha$ -ピネン樹脂、 $\beta$ -ピネン樹脂、テルペンフェノール樹脂、C<sub>9</sub>留分系石油樹脂、C<sub>9</sub>留分系石油樹脂、C<sub>9</sub>/C<sub>9</sub>留分系石油樹脂、DCPD系石油樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、クマロンインデン樹脂などが挙げられる。十分な初期接着力を得るためには、軟化点温度が80～160℃の樹脂が好ましい。

【0022】粘着付与樹脂の添加方法は特に限定されるものではないが、接着剤中に樹脂を均一に分散させるために、水性エマルジョンとしてから添加することが好ましい。さらに粘着付与樹脂の水性エマルジョンの製法には、トルエン等の有機溶剤に溶解させたものを乳化剤を用いて水中に乳化／分散させた後、有機溶剤を減圧しな

がら加熱して取り除く方法と、微粒子に粉碎して乳化／分散させる方法などがあるが、より微粒子のエマルジョンが作成できる前者が好ましい。

【0023】粘着付与樹脂の添加量（固形分換算）は、クロロブレン重合体を固形分で100質量部に対して、20～100質量部が好ましく、30～70質量部が最も好適である。20質量部未満では初期接着力が不十分であり、100質量部を越えると接着剤被膜の形成が阻害され接着不良が起こりやすくなる。

【0024】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明の効果を説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。以下の説明において部および%は特に断りのない限り質量基準である。

【0025】〔実施例1〕酸化チタン微粒子と酸化亜鉛微粒子を鱗片状シリカに担持させた複合粒子であるサンラブリーTZ-824（洞海化学工業株式会社製）を40質量部、ポリカルボン酸系分散剤ボイズ530（花王株式会社製）を2質量部、純水を38質量部混合し、ボールミルで4日間攪拌分散させて、サンラブリーTZ-824の50%水分散液を作成した。この水分散液を、水分散液Aとする。固形分濃度60%のデンカクロロブレンラテックスALX-600（電気化学工業株式会社製）を固形分換算で100質量部に対し、水分散液Aを固形分換算で6.25質量部混合し、ポリクロロブレンラテックス組成物Aとした。ポリクロロブレンラテックスAを以下の方法で評価した。

【0026】〔耐光変色性の評価方法〕ポリクロロブレンラテックス組成物Aを、吸取紙シム-1（コクヨ株式会社製）に刷毛で200g/m<sup>2</sup>塗布し、23℃で3時間乾燥させ、300W電球のULTRA-VITALUX SUN LUMP（OSRAM社製／ドイツ）を光源とし、金属ケース内で4～8時間照射させた。なお、照射中は、金属ケース内温度が50℃に制御されており、光源と試料の距離は250mmに設定されている。色調は、多光源分光測色計Multi Spectro Colour Meter（スガ試験機株式会社製）により、イエローネスインデックス（YI）を測定した。

【0027】〔実施例2〕実施例1と同様の方法によって、水分散液Aを作成した。固形分濃度60%のポリクロロブレンラテックスのデンカクロロブレンラテックスALX-600（電気化学工業株式会社製）を固形分換算で100質量部に対し、固形分濃度53%の粘着付与樹脂エマルジョンのタマノルE-100（荒川化学工業株式会社製）を固形分換算で50質量部、固形分濃度17%のポリアクリル酸ナトリウム系増粘剤のアロンA-20L（東亜合成株式会社製）を固形分換算で0.57質量部水分散液Aを7.5質量部混合し、水分散液Aを固形分換算で6.25質量部混合し、ポリクロロブレン

ラテックス組成物Bとした。ポリクロロブレンラテックス組成物Bの耐光変色性を実施例1と同様の方法で評価した。

【0028】【比較例1】固形分濃度60%のデンカクロロブレンラテックスALX-600（電気化学工業株式会社製）を固形分換算で100質量部に対し、水分散液Aを固形分換算で6.25質量部混合し、ポリクロロブレンラテックス組成物Cとした。ポリクロロブレンラテックス組成物Cの耐光変色性を実施例1と同様の方法で評価した。

【0029】【比較例2】固形分濃度60%のポリクロロブレンラテックスのデンカクロロブレンラテックスALX-600（電気化学工業株式会社製）を固形分換算\*

\*で100質量部に対し、固形分濃度53%の粘着付与樹脂エマルジョンのタマノルE-100（荒川化学工業株式会社製）を固形分換算で50質量部、固形分濃度17%のポリアクリル酸ナトリウム系増粘剤のアロンA-20L（東亜合成株式会社製）を固形分換算で0.57質量部水分散液Aを7.5質量部混合し、ポリクロロブレンラテックス組成物Dとした。ポリクロロブレンラテックス組成物Dの耐光変色性を実施例1と同様の方法で評価した。

10 【0030】実施例1～2、比較例1～2の結果を表1に示した。

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
配合処方 ラテックス 注1	100	100	100	100
粘着付与樹脂 注2	—	50	—	50
増粘剤 注3	—	0.57	—	0.57
水分散液A 注4	6.25	6.25	—	—
試験結果 耐光変色性 YI				
照射 0時間	14	14	89	15
4時間	50	32	90	61

【0031】注1）ポリクロロブレンラテックス：デンカクロロブレンラテックスALX-600（電気化学工業株式会社製）

注2）テルペンフェノール樹脂エマルジョン：タマノルE-100（荒川化学工業株式会社製）

注3）ポリアクリル酸ナトリウム系増粘剤：アロンA-20L（東亜合成株式会社製）

注4）鱗片状シリカ-酸化チタン-酸化亜鉛微粒子：サ※

※ンラブリーTZ-824（洞海化学工業株式会社製）の50%水分散液

【0032】

【発明の効果】表1より明らかな如く、本発明のポリクロロブレンラテックス組成物（実施例1）及び水系接着剤（実施例2）は、従来のポリクロロブレンラテックス組成物（比較例1）及び水系接着剤（比較例2）よりも優れた耐光変色性を示す。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC091 DE047 DE077 DE097  
DE117 DE127 DE137 DE147  
DE157 DJ016 FA016 FB076  
FD010 FD040 FD330 GJ01  
4J040 CA151 HA136 HA306 JA03  
KA03